

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2005 年 3 月 24 日 (24.03.2005)

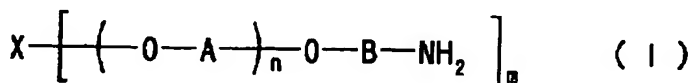
PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/026257 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C08L 33/00, 75/04, C08K 5/17
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/012396
- (22) 国際出願日: 2004 年 8 月 27 日 (27.08.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2003-317940 2003 年 9 月 10 日 (10.09.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭電化工業株式会社 (ASAHI DENKA CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1160012 東京都荒川区東尾久 7 丁目 2 番 3 5 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 馬場 一孝 (BABA, Kazutaka) [JP/JP]; 〒3460101 埼玉県南埼玉郡菟井町 昭和沼 2 0 番地 旭電化工業株式会社内 Saitama (JP).
- (74) 代理人: 羽鳥 修 (HATORI, Osamu); 〒1070052 東京都港区赤坂一丁目 8 番 6 号 赤坂 H K N ビル 6 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ACRYLIC SOL COMPOSITION

(54) 発明の名称: アクリルソル組成物



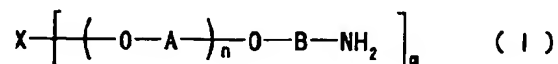
at least one member selected from the group consisting of modifications of a polyetherpolyamine represented by the following formula (I), (d) a plasticizer, and (e) a filler. The composition generates neither hydrogen chloride nor dioxins upon incineration. It has excellent storage stability and can cure even at relatively low temperatures. It gives a coating film excellent in adhesion to substrates, cold resistance, and strength. (I) (In the formula, X represents a residue formed by removing m hydroxy groups from a di- to hexahydric polyol; A represents C<sub>2-4</sub> alkylene; B represents C<sub>1-4</sub> alkylene; m is 2 to 6; and n is 0 to 50, provided that the two or more A's, B's, and n's present in the same molecule each may be the same or different.)

(57) Abstract: An acrylic sol composition characterized by comprising (a) fine acrylic polymer particles, (b) a block polyurethane, (c) one or more polyamine compounds comprising



## (57) 要約:

本発明のアクリルゾル組成物は、(a)アクリル重合体微粒子、(b)ブロックポリウレタン、(c)下記式(I)で表されるポリエーテルポリアミン化合物の変性物からなる群から選ばれる少なくとも一種を含むポリアミン化合物、(d)可塑剤、及び(e)充填剤を含むことを特徴とするもので、焼却時に塩化水素ガスやダイオキシンを発生することがなく、貯蔵安定性に優れ、かつ比較的低温においても硬化することができ、また塗膜の基材に対する接着性や、塗膜の耐寒性、及び塗膜強度に優れる。



(式中、Xは2～6価のポリオールからm個の水酸基を除いた残基を表し、Aは炭素原子数2～4のアルキレン基を表し、Bは炭素原子数1～4のアルキレン基を表し、mは2～6を表し、nは0～50を表す。また、同一分子内に存在する複数のA、B及びnは各々同一であっても異なってもよい。)

## 明 細 書

### アクリルゾル組成物

### 技術分野

- [0001] 本発明は、アクリルゾル組成物に関し、詳しくは、焼却時に塩化水素ガスやダイオキシンを発生することがなく、保存安定性に優れ、比較的低い温度でも硬化させることができ、また、塗膜の基材に対する接着性や、塗膜の耐寒性、及び塗膜強度に優れるアクリルゾル組成物に関する。

### 背景技術

- [0002] 現在、工業的に広く用いられているプラスチゾルは、特別に調整された粒径及び粒度分布を有する重合体粒子を、充填剤とともに可塑剤中に均質に分散させてなる、液状又は糊状の粘稠な組成物である。そして、該プラスチゾルは、基材へ塗布し、適切な加工温度を加えることにより、強靱な塗膜を形成するものである。
- [0003] 上記重合体粒子としては、通常、塩化ビニル単独重合体や、塩化ビニルと酢酸ビニルとの共重合体等のポリ塩化ビニル系のものが多用されている。このようなポリ塩化ビニル系プラスチゾルは、室温における長期貯蔵安定性が良好で、塗膜も柔軟で耐久性に優れているため、例えば、鋼板被覆、衣料、建材、日用品、雑貨、自動車部品等の分野において幅広く用いられている。
- [0004] しかしながら、ポリ塩化ビニル系プラスチゾルは、熱や光によって分解し、塩化水素ガスを発生する。ここで発生する塩化水素ガスは、オゾン層の破壊原因物質のもとになったり、酸性雨の原因となったり、焼却時に焼却炉の損傷を早めたりする等の問題を有し、さらに焼却の条件によってはダイオキシンを発生するおそれもあるため、安全衛生面や環境汚染の面で好ましいものではない。このため、このポリ塩化ビニル系プラスチゾルに代わるプラスチゾルの出現が待たれている。
- [0005] ポリ塩化ビニル系プラスチゾルに代わるプラスチゾルとしては、下記特許文献1に、アクリレート重合体と有機可塑剤とからなるプラスチゾルが開示されているが、該プラスチゾルは貯蔵安定性及び成膜性が充分でないという欠点を有している。
- [0006] また、下記特許文献2には、メチルメタクリレート重合体又は共重合体、可塑剤、充

填剤、ブロック化ポリイソシアネート、及びポリアミンを含有してなるポリ塩化ビニルを含まないプラスチゾルが開示されているが、該プラスチゾルは、塗膜の加工温度が比較的低温の場合には、ウレタン樹脂の硬化反応が進行しないため、得られる塗膜の性能が充分ではなく、更に、35℃程度で放置すると1〜2日でゲル化するため実用的でない。

[0007] また、下記特許文献3には、アクリル重合体微粒子、ブロック型ウレタン樹脂、固形のヒドラジン系硬化剤、可塑剤、及び充填剤を含むアクリルゾルが提案されており、下記特許文献4には、アクリル重合体微粒子、可塑剤、充填剤、ブロック型ウレタン樹脂、硬化剤及び発泡剤を含む防音アンダーコート用アクリルゾルが提案されている。しかし、これらのアクリルゾルも、基材との密着性が不十分であったり、特に低温における柔軟性が不十分であったりする等の欠点を有していた。

[0008] さらに、下記特許文献5には、コアシェル型アクリル樹脂粒子及び充填剤を可塑剤に分散してなるプラスチゾルに、ブロック化ウレタン又はブロック化イソシアネート及び潜在性硬化剤を配合してなる熱硬化性組成物が提案されており、下記特許文献6には、アクリル樹脂粒子及び充填剤を可塑剤に分散してなるプラスチゾルに、ブロック化ウレタン又はブロック化イソシアネート、及び常温固形粒状の融点60℃以上で、40℃以下では可塑剤に溶解しない潜在性硬化剤を配合してなる熱硬化性組成物が提案されている。しかし、これらの熱硬化性組成物も、粘度安定性、接着性等の点で未だ満足できるものではない。

[0009] 特許文献1:特公昭55-16177号公報  
特許文献2:特公昭63-66861号公報  
特許文献3:特開2001-329135号公報  
特許文献4:特開2001-329208号公報  
特許文献5:国際公開第01/88009A1号パンフレット  
特許文献6:国際公開第01/88011A1号パンフレット  
発明の開示  
発明が解決しようとする課題

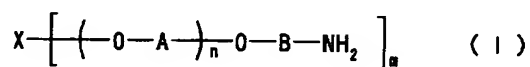
[0010] 本発明は、上記の如き現状に鑑みてなされたものであり、焼却時に塩化水素ガスや

ダイオキシンを発生することがなく、貯蔵安定性に優れ、かつ比較的低温においても硬化させることができ、また、塗膜の基材に対する接着性や、塗膜の耐寒性、及び塗膜強度に優れたアクリルゾル組成物を提供することを目的とする。

#### 課題を解決するための手段

- [0011] 本発明者は、鋭意検討を重ねた結果、アクリル重合体微粒子、ブロックポリウレタン等を含有するアクリルゾル組成物中に、ポリオキシアルキレンポリアミン化合物の変性物を含有させることによって、上記の如き問題の改善されたアクリルゾル組成物を提供し得ることを見出し、本発明に到達した。
- [0012] 即ち、本発明は、(a)アクリル重合体微粒子、(b)ブロックポリウレタン、(c)下記式(I)で表されるポリエーテルポリアミン化合物の変性物からなる群から選ばれる少なくとも一種を含むポリアミン化合物、(d)可塑剤、及び(e)充填剤を含むことを特徴とするアクリルゾル組成物を提供するものである。

[0013] [化1]



(式中、Xは2～6価のポリオールからm個の水酸基を除いた残基を表し、Aは炭素原子数2～4のアルキレン基を表し、Bは炭素原子数1～4のアルキレン基を表し、mは2～6を表し、nは0～50を表す。また、同一分子内に存在する複数のA、B及びnは各々同一であっても異なってもよい。)

#### 発明を実施するための最良の形態

[0014] 以下、本発明のアクリルゾル組成物について詳細に説明する。

[0015] 先ず、(a)アクリル重合体微粒子について以下に説明する。

本発明に使用される(a)アクリル重合体微粒子としては、アクリルゾル組成物に通常用いられている重合体を使用することができ、例えば、アクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステル等から選ばれるモノマーの単一重合体や共重合体を使用することができる。該モノマーとしては、具体的には、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、sec-ブチルアクリレート、ter-ブチルアクリレート、シクロヘ

キシルアクリレート、ベンジルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、*sec*-ブチルメタクリレート、*ter*-ブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート等が挙げられる。

また、共重合成分として、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、メタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸、クロトン酸等も使用することができる。

[0016] (a)アクリル重合体微粒子としては、コア部及びシェル部から構成されているコア-シェル型のアクリル重合体微粒子を使用することが好ましい。コア-シェル型のアクリル重合体微粒子を用いてアクリルゾル組成物を調製した場合には、アクリルゾル組成物の貯蔵安定性がより向上し、塗布した際の粘度上昇や加熱硬化後のブリード発生をより抑制することができるという利点がある。

[0017] さらに、(a)アクリル重合体微粒子をコア-シェル型とする場合には、コア部を可塑剤親和性ポリマーにて構成し、シェル部を可塑剤非親和性ポリマーで構成することが好ましい。可塑剤との相溶性に乏しいシェル部のポリマーが、可塑剤との相溶性があるコア部を被覆することにより、貯蔵中のアクリルゾル組成物の粘度上昇を抑制し、貯蔵安定性がより向上する。また、このようなシェル部のポリマーは、適当な温度に加熱することによって、可塑剤との相溶性を有するようになるため、加熱硬化後にブリードを発生することはない。

[0018] 上記コア部の成分は、*n*-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート及びエチルメタクリレート等のメタクリレートの単一重合体及び共重合体から選択される少なくとも一種を50質量%以上含有することが好ましい。このようにコア部の成分を可塑剤との相溶性が高いものにするすることで、加熱硬化後におけるブリードの発生を抑制することができる。特に、塗膜に柔軟性を付与するという観点から、コア部の成分はブチルメタクリレートとイソブチルメタクリレートとの共重合体を主体とすることが好ましい。

[0019] また、上記シェル部の成分は、メチルメタクリレート及びベンジルメタクリレート等のメタクリレートの単一重合体及び共重合体、並びにこれらのメタクリレートとスチレン等の共重合成分との共重合体から選択される少なくとも一種を50質量%以上含有することが好ましい。このようにシェル部の成分を可塑剤との相溶性が低いものとする

、貯蔵中のアクリルゾル組成物の粘度上昇を抑制することができ、貯蔵安定性がより向上する。特に、貯蔵安定性をより向上させるという観点から、シェル部の成分はメチルメタクリレートを主体とすることが好ましい。

[0020] さらに、上記コア部と上記シェル部とのポリマー比(前者/後者)は、質量比で25/75〜70/30の範囲から選択するのが望ましい。シェル部75重量部に対してコア部が25重量部より少ない場合には、上記の望ましい範囲の場合と比較して、加熱硬化後にブリードが発生する可能性が高くなる。また、コア部が70重量部に対してシェル部が30重量部より少ない場合には、上記の望ましい範囲の場合と比較して、シェル部によるコア部の被覆が不十分となることがあり、貯蔵安定性に影響することがある。

[0021] 本発明のアクリルゾル組成物において使用することができるコア-シェル型のアクリル重合体微粒子としては、例えば、特開平6-172734号公報、特開2001-329135号公報、特開2001-329208号公報、国際公開WO01/88009号公報等に記載されているコア-シェル型アクリル樹脂微粒子が挙げられる。

[0022] また、(a)アクリル重合体微粒子は、塗膜強度、貯蔵安定性等の観点より、分子量が質量平均分子量で10万〜数100万であるものが好ましく、可塑剤への拡散性や貯蔵安定性の観点より、平均粒子径が0.1〜10 $\mu$ mの範囲のものをを用いることが好ましい。

[0023] 次に、(b)ブロックポリウレタンについて以下に説明する。

本発明のアクリルゾル組成物に使用される(b)ブロックポリウレタンは、ポリイソシアネート、及びポリエーテルポリオールやポリエステルポリオール等の $\alpha$ -ポリオールを反応させて得られるポリウレタンを、ブロック化剤を用いてブロックして得られるものである。

[0024] 上記ポリイソシアネートとしては、プロパン-1,2-ジイソシアネート、2,3-ジメチルブタン-2,3-ジイソシアネート、2-メチルペンタン-2,4-ジイソシアネート、オクタン-3,6-ジイソシアネート、3,3-ジニトロペンタン-1,5-ジイソシアネート、オクタン-1,6-ジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート(TDI)、キシリレンジイソシアネート、メタテトラメチルキシリレンジイソシアネート、イソホロンジ

イソシアネート(3-イソシアネートメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート)、1, 3-又は1, 4-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート(MDI)、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート(水添MDI)、水添トリレンジイソシアネート等、及びこれらの混合物が挙げられる。これらのポリイソシアネートは、三量化してなるイソシアヌル体であってもよい。

[0025] ここで、ポリイソシアネートのイソシアヌル体は、例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、ジオキサン等の不活性溶媒中、又はジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、アルキル基の炭素原子数7〜11(以下 $C_7-C_{11}$ のように記す)の混合アルキルフタレート、ブチルベンジルフタ

レート、ヘキサノールベンジルフタレート等のフタル酸エステル、トリスクレジルホスフェート、トリスフェニルホスフェート等のリン酸エステル、ジ-2-エチルヘキシルアジペート等のアジピン酸エステル若しくは $C_7-C_{11}$ の混合アルキルトリメリテート等のトリメリット酸エステル等の可塑剤中で、周知の触媒、例えば、三級アミン、四級アンモニウム化合物、マンニツヒ塩基、脂肪酸のアルカリ金属、アルコール等を使用して既知の方法で重合して得られる。高揮発性の溶剤下で重合反応したものは、最終的に適当な高沸点の溶剤、例えば可塑剤で溶剤置換処理するのが望ましい。

[0026] これらのポリイソシアネートの中でも、とりわけ、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)及びジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート(水添MDI)から選択される少なくとも一種を用いると、保存安定性に優れたアクリルゾル組成物が得られるため好ましい。

[0027] 上記ポリイソシアネートとともに(b)ブロックポリウレタンの製造に用いることができる上記ポリエーテルポリオールとしては、多価アルコールのポリアルキレングリコール(分子量100〜5500程度)付加物が好ましく使用される。

[0028] 上記多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、ネオペンタングリコール等の脂肪族二価アルコール;グリセリン、トリオキシイソブタン、1, 2, 3-ブタントリオール、1, 2, 3-ペンタントリオール、2-メチル-1, 2, 3-プロパントリオール、2-メチル-2, 3, 4-ブタントリオール、2-



エチルー1, 2, 3-ブタントリオール、2, 3, 4-ペンタントリオール、2, 3, 4-ヘキサントリオール、4-プロピルー3, 4, 5-ヘプタントリオール、2, 4-ジメチルー2, 3, 4-ペンタントリオール、ペンタメチルグリセリン、ペンタグリセリン、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 4-ペンタントリオール、トリメチロールプロパン等の三価アルコール；エリトリット、ペンタエリトリット、1, 2, 3, 4-ペンタンテトロール、2, 3, 4, 5-ヘキサントテトロール、1, 2, 3, 5-ペンタンテトロール、1, 3, 4, 5-ヘキサントテトロール等の四価アルコール；アドニット、アラビット、キシリット等の五価アルコール；ソルビット、マンニット、イジット等の六価アルコール等が挙げられる。これらの中でも2-4価のアルコールが好ましく、特にプロピレングリコール、グリセリン等が好ましい。

[0029] かかる多価アルコールに、常法により炭素数2-4個のアルキレンオキシドを、所望の分子量となるように付加せしめることによって、上記ポリエーテルポリオールを製造することができる。炭素数2-4個のアルキレンオキシドとしては、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシドが挙げられるが、特にプロピレンオキシドを使用するのが好ましい。

[0030] また、上記ポリイソシアネートとともに(b)ブロックポリウレタンの製造に用いることができる上記ポリエステルポリオールとしては、例えば、ポリカルボン酸及び多価アルコールから製造される従来公知のポリエステル或いはラクタム類から得られるポリエステル等が挙げられる。

[0031] 上記ポリカルボン酸としては、例えば、ベンゼントリカルボン酸、アジピン酸、琥珀酸、スベリン酸、セバシン酸、蔞酸、メチルアジピン酸、グルタル酸、ピメリン酸、アゼライン酸、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、チオジプロピオン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸又はこれらに類する任意の適当なカルボン酸を使用することができる。

[0032] 上記多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ビス(ヒドロキシメチルクロルヘキサン)、ジエチレングリコール、2, 2-ジメチルプロピレングリコール、1, 3, 6-ヘキサントリオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、グリセリン又はこれらに類する任意の適当な多価

アルコールを使用することが出来る。その他、ポリヒドロキシ化合物として、ポリテトラメチレングリコール、ポリカプロラクトングリコール等も使用し得る。

[0033] 上述した $\alpha$ -ポリオールの中でも、ポリエーテルポリオール、特に三官能以上のポリエーテルポリオールが好ましく、とりわけ、グリセリントリス(ポリプロピレングリコール)を使用すると、基材との密着性に優れるアクリルゾル組成物が得られるため最も好ましい。

[0034] (b)ブロックポリウレタンを構成するポリウレタンは、例えば、上記の如きポリエーテルポリオール及び／又はポリエステルポリオール、或いはこれらとヒマシ油等のOH基含有グリセライド類との混合物等のポリヒドロキシ化合物と、前述したポリイソシアネートとを反応せしめて得ることができる。

上記ポリウレタンを得るに際し、前述したポリイソシアネートと $\alpha$ -ポリオール等のポリヒドロキシ化合物とのモル比(前者／後者)は、通常1.5〜3.5／1、好ましくは2.0〜3.5／1である。また、プレポリマー(ポリウレタン)のNCO%は、通常1〜20%、好ましくは1〜10%である。

[0035] 上記ポリウレタンは通常の方法により得ることができる。反応温度は、通常40〜140℃、好ましくは60〜130℃である。ウレタンプレポリマーの生成反応を行うに際し、反応を促進するために、公知のウレタン重合用触媒、例えば、ジブチルスズジラウレート、第一スズオクトエート、スタナスオクトエート、オクチル酸鉛、ナフテン酸鉛、オクチル酸亜鉛等の有機金属化合物、トリエチレンジアミン、トリエチルアミン等の第三級アミン系化合物を使用することも可能である。

[0036] (b)ブロックポリウレタンは上述したポリウレタンをブロック化剤でブロックして得られるものであるが、該ブロック化剤としては、例えば、マロン酸ジエステル(マロン酸ジエチル等)、アセチルアセトン、アセト酢酸エステル(アセト酢酸エチル等)等の活性メチレン化合物；アセトオキシム、メチルエチルケトオキシム(MEKオキシム)、メチルイソブチルケトオキシム(MIBKオキシム)等のオキシム化合物；メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、ヘプチルアルコール、ヘキシルアルコール、オクチルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、イソノニルアルコール、ステアリルアルコール等の一価アルコール又はこれらの異性体；メチルグリコ

ール、エチルグリコール、エチルジグリコール、エチルトリグリコール、ブチルグリコール、ブチルジグリコール等のグリコール誘導体；ジシクロヘキシルアミン等のアミン化合物等が挙げられる。

[0037] (b)ブロックポリウレタンを得るためのブロック化反応は、公知の反応方法により行うことができる。上記ブロック化剤の添加量は、遊離のイソシアネート基に対し、通常1〜2当量、好ましくは1.00〜1.5当量である。

[0038] 上記ポリウレタンのブロック化反応は、通常、ポリウレタンの重合の最終の反応で上記ブロック化剤を添加する方法をとるが、上記ブロック化剤を任意の段階で添加し反応させても(b)ブロックポリウレタンを得ることができる。

[0039] 上記ブロック化剤の添加方法としては、所定の重合終了時に添加するか、重合初期に添加するか、又は重合初期に一部添加し重合終了時に残部を添加する等の方法が可能であるが、好ましくは重合終了時に添加する。この場合、所定の重合終了時の目安としては、イソシアネート%（例えば、「ポリウレタン」、楨書店、昭和35年発行、第21頁記載の方法により測定できる）を基準とすればよい。上記ブロック化剤を添加する際の反応温度は、通常50〜150℃であり、好ましくは60〜120℃である。反応時間は通常1〜7時間程度である。反応に際し、前掲の公知のウレタン重合用触媒を添加して反応を促進することも可能である。また、反応に際し、後述する可塑剤を任意の量加えてもよい。

[0040] 本発明のアクリルゾル組成物において、(b)ブロックポリウレタンの配合量は、(a)アクリル重合体微粒子と(b)ブロックポリウレタンとの質量比(前者/後者)が、90/10〜15/85、特に90/10〜50/50となる範囲から選択することが好ましい。(a)アクリル重合体微粒子90質量部に対して(b)ブロックポリウレタンが10質量部より少ない場合は、上記の望ましい範囲の場合と比較して、塗膜の基材への接着性や、塗膜の耐寒性及び塗膜強度が不十分となる恐れがある。また、(a)アクリル重合体微粒子15質量部に対して(b)ブロックポリウレタンが85質量部より多い場合は、上記の望ましい範囲の場合と比較して、調製されたアクリルゾル組成物の粘度が高くなり、塗布する際の作業性に影響を与える恐れがある。

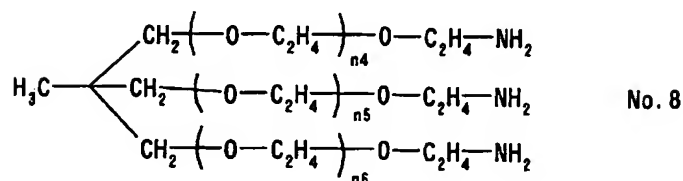
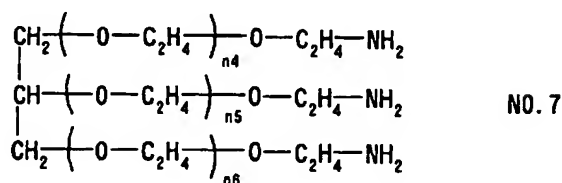
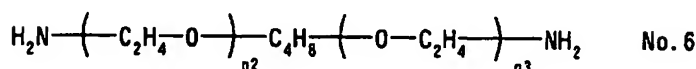
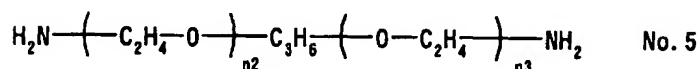
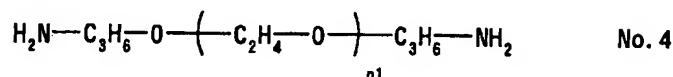
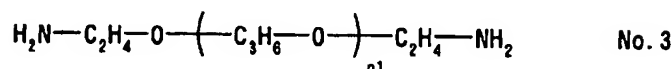
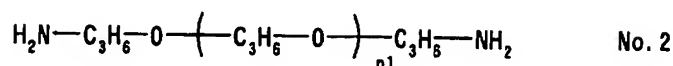
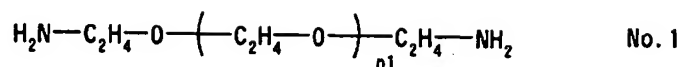
[0041] 次に、(c)ポリアミン化合物について以下に説明する。

上記式(I)において、Xで表される2〜6価のポリオールからm個の水酸基を除いた残基を提供することができるポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ベンゼンジメタノール、シクロヘキサンジメタノール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、ジトリメチロールプロパン、ソルビトール、マンニトール、ジペンタエリスリトール等が挙げられ、これらの中でも2〜3価のポリオールが好ましい。Aで表される炭素原子数2〜4のアルキレン基としては、例えば、エチレン、1, 2-プロピレン、1, 3-プロピレン、1, 2-ブチレン、1, 3-ブチレン、1, 4-ブチレン等の基が挙げられ、これらの中でも、エチレン、プロピレンが好ましい。Bで表される炭素原子数1〜4のアルキレン基としては、例えば、メチレン、エチレン、1, 2-プロピレン、1, 3-プロピレン、1, 2-ブチレン、1, 3-ブチレン、1, 4-ブチレン等の基が挙げられ、これらの中でも、エチレン、プロピレンが好ましい。また、mは2〜3、nは0〜10が好ましい。

[0042] 上記式(I)で表されるポリエーテルアミン化合物は既知であり、例えば、Xで表される残基を与えるポリオールに、エチレンオキシド、プロピレンオキシド等のアルキレンオキシドを付加した後、末端の水酸基をアミノ化する方法、或いは、末端の水酸基にアクリロニトリルを付加した後還元してニトリル基をアミノ基に変換する方法等によって製造することができる。

[0043] 上記式(I)で表されるポリエーテルポリアミン化合物の代表例としては、下記化合物No. 1〜8が挙げられる。

[0044] [化2]



(上記式中、n 1 は 3 ～ 100 の数を表し、n 2 及び n 3 は 1 ～ 50 の数を表し、n 4、n 5 及び n 6 は 0 ～ 50 の数を表す。)

[0045] これらの市販品としては、例えば、ハイツ社のジェファーマミンDシリーズ(D-230、D-400、D-2000、D-4000)、ジェファーマミンEDシリーズ(ED-600、ED-2003)、ジェファーマミンTシリーズ(T-403、T-3000、T-5000)等が挙げられる。

[0046] 本発明において(c)ポリアミン化合物として使用される上記ポリエーテルアミン化合物の変性物は、上記式(I)で表されるポリエーテルアミン化合物のN-H基の一部を漬して反応性を低下させたものであり、例えば、エポキシ付加変性物、アクリル付加

変性物、ポリアミド変性物、マンニヒ変性物等が挙げられる。

- [0047] これらの変性物の中でも、上記式(I)のポリエーテルポリアミン化合物のエポキシ付加変性物或いはアクリル付加変性物を使用することで、保存安定性の優れたものが得られるため好ましい。
- [0048] 上記エポキシ付加変性物を提供することのできるエポキシ化合物(ポリグリシジル化合物)としては、例えば、ハイドロキノン、レゾルシン、ピロカテコール、フロログルシノール等の単核多価フェノール化合物のポリグリシジルエーテル化合物;ジヒドロキシナフタレン、ビスフェノール、メチレンビスフェノール(ビスフェノールF)、メチレンビス(オルトクレゾール)、エチリデンビスフェノール、イソプロピリデンビスフェノール(ビスフェノールA)、イソプロピリデンビス(オルトクレゾール)、テトラブロモビスフェノールA、1, 3-ビス(4-ヒドロキシミルベンゼン)、1, 4-ビス(4-ヒドロキシミルベンゼン)、1, 1, 3-トリス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、1, 1, 2, 2-テトラ(4-ヒドロキシフェニル)エタン、チオビスフェノール、スルホビスフェノール、オキシビスフェノール、フェノールノボラック、オルソクレゾールノボラック、エチルフェノールノボラック、ブチルフェノールノボラック、オクチルフェノールノボラック、レゾルシンノボラック、ビスフェノールAノボラック、ビスフェノールFノボラック、テルペンジフェノール等の多核多価フェノール化合物のポリグリシジルエーテル化合物;上記単核多価フェノール化合物或いは多核多価フェノール化合物のエチレンオキッド及び/又はプロピレンオキッド付加物のポリグリシジルエーテル化合物;上記単核多価フェノール化合物の水添物のポリグリシジルエーテル化合物;エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサンジオール、ポリグリコール、チオジグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、ビスフェノールA-エチレンオキッド付加物、ジシクロペンタジエンジメタノール等の多価アルコール類のポリグリシジルエーテル;マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、コハク酸、グルタル酸、スベリン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ダイマー酸、トリマー酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸等の脂肪族、芳香族又は脂環族多塩基酸のグリシジルエステル類及びグリシジルメタクリレートの単独重合体又は共重合体;N

、N-ジグリシジルアニリン、ビス(4-(N-メチル-N-グリシジルアミノ)フェニル)メタン等のグリシジルアミノ基を有するエポキシ化合物;ビニルシクロヘキセンジエポキシド、ジシクロペンタンジエンジエポキサイド、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、ビス(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート等の環状オレフィン化合物のエポキシ化物;エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化スチレン-ブタジエン共重合体等のエポキシ化共役ジエン重合体、トリグリシジルイソシアヌレート等の複素環化合物が挙げられる。また、これらのエポキシ化合物は末端イソシアネートのプレポリマーによって内部架橋されたものでもよい。これらのエポキシ化合物の中でも、ビスフェノールA型又はF型エポキシ樹脂を用いるのが好ましい。

[0049] 上記式(I)で表されるポリエーテルポリアミン化合物及び上記エポキシ化合物からエポキシ付加変性物を製造する方法は、特に制限されるものではないが、上記ポリエーテルポリアミン化合物1モルに対して、上記エポキシ化合物0.3〜1.2当量を使用し、必要に応じて溶媒を使用し、100〜200℃で数分〜数時間反応させることで容易に製造することができる。

[0050] また、上記アクリル付加変性物を提供することのできるアクリル化合物としては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、アクリロニトリル等が挙げられるが、特にアクリル酸アルキルエステルが好ましい。

[0051] 上記式(I)で表されるポリエーテルポリアミン化合物及び上記アクリル化合物からアクリル付加変性物を製造する方法は、特に制限されるものではないが、上記ポリエーテルポリアミン化合物1モルに対して、上記アクリル化合物0.3〜1.2モルを使用し、p-トルエンスルホン酸等の触媒下、必要に応じて溶媒を使用し、100〜300℃で数分〜数時間反応(脱アルコール)させることで容易に製造することができる。

[0052] また、本発明のプラスチック組成物には、(c)ポリアミン化合物として、上述した上記式(I)で表されるポリエーテルポリアミン化合物の変性物以外に、その他のポリアミン化合物を併用することもできる。

[0053] その他のポリアミン化合物としては、例えば、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン等の脂肪族ポリアミン；イソホロンジアミン、メンセンジアミン、ビス(4-アミノ-3-メチルジシクロヘキシル)メタン、ジアミノジシクロヘキシルメタン、ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、N-アミノエチルピペラジン、3, 9-ビス(3-アミノプロピル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ(5. 5)ウンデカン等の脂環式ポリアミン；m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、トリレン-2, 4-ジアミン、トリレン-2, 6-ジアミン、メシチレン-2, 4-ジアミン、メシチレン-2, 6-ジアミン、3, 5-ジエチルトリレン-2, 4-ジアミン、3, 5-ジエチルトリレン-2, 6-ジアミン等の単核ポリアミン；ビフェニレンジアミン、4, 4-ジアミノジフェニルメタン、2, 5-ナフチレンジアミン、2, 6-ナフチレンジアミン等の芳香族ポリアミン；或いはこれらをグリシジルエーテルで付加変性してなるグラフト変性ポリアミン、フェノール類とアルデヒド類によって変性してなるマンニツヒ変性ポリアミン等の変性ポリアミン等が挙げられる。

[0054] 本発明のアクリルゾル組成物においては、(c)ポリアミン化合物として、(a)アクリル重合体微粒子100質量部当たり、上記式(I)で表されるポリエーテルポリアミン化合物の変性物を0. 01-10質量部、特に0. 05-5質量部の割合で配合することが好ましく、その他のポリアミン化合物は、(a)アクリル重合体微粒子100質量部当たり、10質量部以下の任意の量で配合することができる。

[0055] 次に、(d)可塑剤及び(e)充填剤について以下に説明する。

本発明に使用される(d)可塑剤としては、従来からのポリ塩化ビニル系のプラスチックに用いられている可塑剤を用いることができ、例えば、ジイソニルフタレート、ジ-(2-エチルヘキシル)フタレート、ジイソデシルフタレート、ブチルベンジルフタレート等のフタル酸系可塑剤、ジ-(2-エチルヘキシル)アジペート、ジ-n-デシルアジペート、ジ-(2-エチルヘキシル)アゼレート、ジブチルセバケート、ジ-(2-エチルヘキシル)セバケート等の脂肪酸エステル系可塑剤、トリブチルホスフェート、トリ-(2-エチルヘキシル)ホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート等のリン酸エステル系可塑剤、エポキシ化大豆油等のエポキシ系可塑剤、その他ポリエステル系可塑剤、安息香酸系可塑剤等を使用することができる。これらの可塑剤は、いずれか1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。特に、安価で



入手しやすいという観点から、ジイソノニルフタレートを用いることが好ましい。また、(d) 可塑剤は、塗膜強度、施工作業性等の観点から、(a) アクリル重合体微粒子100質量部当たり、50〜500質量部、特に80〜300質量部の割合で配合されることが好ましい。

[0056] 本発明のアクリルゾル組成物を構成する(e) 充填剤としては、プラスチゾルに通常用いられているものを使用することができ、例えば、炭酸カルシウム、マイカ、タルク、カオリンクレー、シリカ、硫酸バリウム等の他、ガラス繊維、ワラストナイト、アルミナ繊維、セラミック繊維、各種ホイスカー等の繊維状充填剤を使用することができる。特に、安価であるという理由から炭酸カルシウムを用いることが好ましい。(e) 充填剤は、塗膜強度、コスト等の観点から、(a) アクリル重合体微粒子100質量部当たり、50〜800質量部、特に80〜500質量部の割合で配合されることが好ましい。

[0057] 上述した(a)〜(e)成分を含有する本発明のアクリルゾル組成物には、(a)〜(e)成分以外の従来より公知の添加剤、例えば、着色剤、酸化防止剤、発泡剤、希釈剤、紫外線吸収剤を配合することができる。該着色剤としては、例えば、二酸化チタン、カーボンブラック等の無機顔料、アゾ系、フタロシアニン系等の有機顔料等を使用することができる。該酸化防止剤としては、例えば、フェノール系やアミン系等の酸化防止剤を使用することができる。該発泡剤としては、加熱によりガスを発生するタイプの発泡剤を使用することができ、例えば、アゾジカルボンアミド、アゾビスホルムアミド等のアゾ系発泡剤が使用できる。該希釈剤としては、例えば、キシレン、ミネラルターペン等の溶剤等を、該紫外線吸収剤としては、ベンゾトリアゾール系等を使用することができる。

[0058] また、本発明のアクリルゾル組成物の調製方法は、特に制限されるものではなく、従来からのプラスチゾルの調製に慣用されている方法を用いることができる。例えば、(a) アクリル重合体微粒子、(b) ブロックポリウレタン、(c) ポリアミン化合物、(d) 可塑剤、(e) 充填剤、その他の添加剤を、公知の混合機を用いて、十分に混合攪拌することにより、本発明のアクリルゾル組成物を調製することができる。該混合機としては、プラネタリーミキサー、ニーダー、グレンミル、ロール等が使用できる。

[0059] 本発明のアクリルゾル組成物は、従来公知の塗装方法、すなわち、刷毛塗り、ロー

ラー塗装、エアスプレー塗装、エアレススプレー塗装等により、塗布することが可能である。そして、本発明のアクリルゾル組成物を塗布した後加熱することにより塗膜を形成することができる。加熱方法も通常の方法に従えばよく、例えば熱風循環乾燥炉等を用いて行うことができる。

- [0060] 本発明のアクリルゾル組成物は、塗料、インキ、接着剤、粘着剤、シーリング剤等に応用できるほか、雑貨、玩具、工業部品、電気部品等の成型品にも応用できる。例えば、紙、布等に適用すれば、人造皮革、敷物、壁紙、衣料、防水シート等になり、金属板に適用すれば防蝕性金属板とすることができる。

### 実施例

- [0061] 以下、本発明のアクリルゾル組成物を実施例等によりさらに具体的に説明する。

- [0062] [製造例1]ブロックポリウレタン(BU-1)の製造

ジイソニルフタレート400g、グリセリントリス(ポリプロピレングリコール)(分子量4000)472g及びジブチル錫ラウレート0.025gを仕込み、100～110℃、30mmHgで1時間減圧脱水を行なった。これを60℃まで冷却し、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート(水添MDI)95gを添加し、窒素雰囲気下、60～70℃で3時間反応させた。これを60℃まで冷却し、メチルエチルケトンオキシム33gを滴下し、80～90℃で1時間熟成反応を行い、さらに100～110℃、30mmHgで1時間脱気反応を行なった。

赤外吸収スペクトルにてNCOの吸収 $2660\text{cm}^{-1}$ が完全に消えたことを確認し、ブロックポリウレタン(BU-1)を得た。

- [0063] [製造例2]ブロックポリウレタン(BU-2)の製造

ジイソニルフタレート400g、グリセリントリス(ポリプロピレングリコール)(分子量4000)499g及びジブチル錫ラウレート0.025gを仕込み、100～110℃、30mmHgで1時間減圧脱水を行なった。これを60℃まで冷却し、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート65gを添加し、窒素雰囲気下、60～70℃で3時間反応させた。これを60℃まで冷却し、メチルエチルケトンオキシム33gを滴下し、80～90℃で1時間熟成反応を行い、さらに100～110℃、30mmHgで1時間脱気反応を行なった。

赤外吸収スペクトルにてNCOの吸収 $2660\text{cm}^{-1}$ が完全に消えたことを確認し、プロ

ックポリウレタン(BU-2)を得た。

[0064] [製造例3]ブロックポリウレタン(BU-3)の製造

ジイソノニルフタレート400g、グリセリントリス(ポリプロピレングリコール)(分子量4000)482g及びジブチル錫ラウレート0.025gを仕込み、100〜110℃、30mmHgで1時間減圧脱水を行なった。これを60℃まで冷却し、イソホロンジイソシアネート84gを添加し、窒素雰囲気下、60〜70℃で3時間反応させた。これを60℃まで冷却し、メチルエチルケトンオキシム33gを滴下し、80〜90℃で1時間熟成反応を行い、さらに100〜110℃、30mmHgで1時間脱気反応を行なった。

赤外吸収スペクトルにてNCOの吸収 $2660\text{cm}^{-1}$ が完全に消えたことを確認し、ブロックポリウレタン(BU-3)を得た。

[0065] [比較製造例1]ブロックイソシアネート(BI-1)の製造

ジイソノニルフタレート600gを仕込み、100〜110℃、30mmHg以下で1時間減圧脱水を行なった。ここにコロネート2030(日本ポリウレタン製;トリレンジイソシアネートヌレート体)を仕込み、130〜140℃、30mmHg以下で4時間かけて脱酢酸ブチル反応を行った。ここに $\epsilon$ -カプロラクタム及びジブチル錫ラウレートを仕込み、130〜140℃で4時間反応させた。

赤外吸収スペクトルにてNCOの吸収 $2660\text{cm}^{-1}$ が完全に消えたことを確認し、ブロックイソシアネート(BI-1)を得た。

[0066] [製造例4]変性ポリアミン(PA-1)の製造

イソホロンジアミン183g及びトルエン200gを仕込み80℃まで加熱し、そこにアデカレジンEP-4100E(旭電化工業(株)製;ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシ当量190)218gを分割添加し、さらに90〜100℃で2時間熟成した。そこにジェファーマミンT-403(ハインツ社製;ポリエーテルポリアミン)600gを添加し、120℃まで加熱して窒素を吹き込んで脱トルエンを行った。さらに120〜130℃、30mmHg以下で2時間減圧反応を行い、変性ポリアミン(PA-1)を得た。

[0067] [製造例5]変性ポリアミン(PA-2)の製造

ジイソノニルフタレート300g及びジェファーマミンT-403の526gを仕込み80℃まで加熱し、そこにアデカレジンEP-4100E(旭電化工業(株)製;ビスフェノールA型エ

ポキシ樹脂、エポキシ当量190)174gを分割添加し、さらに80ー90℃で2時間熟成し、変性ポリアミン(PA-2)を得た。

[0068] [製造例6]変性ポリアミン(PA-3)の製造

ジェファミンD-230の895g及びp-トルエンスルホン酸1gを仕込み80℃まで加熱し、そこにアクリル酸メチル167gを滴下し、さらに80ー90℃で1時間熟成した。その後180ー190℃で2時間脱メタノールを行った。さらに180ー190℃、30mmHg以下で1時間減圧反応を行ない、変性ポリアミン(PA-3)を得た。

[0069] [比較製造例2]変性ポリアミン(HPA-1)の製造

トリエチレンテトラミン146g及びダイマー酸295gを仕込み、180ー190℃で2時間常圧にて脱水反応を行い、さらに180ー190℃、30mmHg以下で2時間減圧反応を行い、変性ポリアミン(HPA-1)を得た。

[0070] [実施例1ー7及び比較例1ー5]

アクリル重合体微粒子、上記製造例及び比較製造例で得られたブロックポリウレタン及び変性ポリアミン等を、表1及び表2に示す割合で配合し、ニーダーにより混合分散して、実施例1ー7及び比較例1ー5のアクリルゾル組成物をそれぞれ得た。

[0071] 得られた実施例1ー7及び比較例1ー5のアクリルゾル組成物について、粘度安定性、接着性、着色性及び塗膜強度を、それぞれ以下の方法で評価した。これらの結果を表1及び表2に示す。

[0072] (1)粘度安定性

B型回転粘度計を用い、温度20℃において、アクリルゾル組成物の初期粘度を測定した。その後、アクリルゾル組成物を密封容器に入れ、温度35℃の下で10日間保持した後、20℃に冷却し、同様にして粘度を測定し、初期からの粘度変化率を算出し以下の基準に従って粘度安定性を評価した。

○:粘度変化率50%以内

×:粘度変化率50%以上

[0073] (2)接着性

100×25×1.0mmの電着塗装鋼板の端部にアクリルゾル組成物を塗布し、接着部の厚さが3mmとなるようにスqueezerを挟み圧着した。この状態で、130℃で30

分間又は180℃で30分間焼き付けを行った後、スパーサーを取り除き、引っ張り速度50mm/minでせん断方向に引っ張り、破壊状態を観察し以下の基準に従って接着性を評価した。

○:凝集破壊

×:界面破壊

[0074] (3) 着色性

アクリルゾル組成物を130℃で30分間又は180℃で30分間焼き付けたものについて、着色を目視により観察し以下の基準に従って着色性を評価した。

○:着色がほとんど見られない。

△:着色が見られる。

×:大きな着色が見られる。

[0075] (4) 塗膜強度

アクリルゾル組成物を離型可能な板の上に2mmの厚さに塗布し、130℃で30分間焼き付けた後、ダンベル2号型で打ちぬいた。このダンベルを23℃にて引っ張り速度50mm/minで引っ張り、破断時の強度(MPa)及び伸び(%)を測定した。

[0076] [表1]

|                            |                       | 実 施 例     |      |      |      |      |      |      |
|----------------------------|-----------------------|-----------|------|------|------|------|------|------|
|                            |                       | 1         | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    |
| 配<br>合<br>（<br>質<br>量<br>部 | AR* <sup>1</sup>      | 27        | 27   | 27   | 27   | 27   | 27   | 27   |
|                            | BU-1（製造例 1）           | 9         | 9    | 9    | 9    | 9    |      |      |
|                            | BU-2（製造例 2）           |           |      |      |      |      | 9    |      |
|                            | BU-3（製造例 3）           |           |      |      |      |      |      | 9    |
|                            | BI-1（比較製造例 1）         |           |      |      |      |      |      |      |
|                            | PA-1（製造例 4）           | 1         | 1    | 1    |      |      | 1    | 1    |
|                            | PA-2（製造例 5）           |           |      |      | 1    |      |      |      |
|                            | PA-3（製造例 6）           |           |      |      |      | 1    |      |      |
|                            | HPA-1（比較製造例 2）        |           |      |      |      |      |      |      |
|                            | DINP* <sup>2</sup>    | 27        | 38   | 27   | 27   | 27   | 27   | 27   |
|                            | 炭酸カルシウム               | 13.5      | 13.5 | 4.5  | 13.5 | 13.5 | 13.5 | 13.5 |
|                            | 表面処理炭カル* <sup>3</sup> | 13.5      | 13.5 | 22.5 | 13.5 | 13.5 | 13.5 | 13.5 |
|                            | MSP* <sup>4</sup>     | 9         |      | 9    | 9    | 9    | 9    | 9    |
| 性<br>能<br>試<br>験           | 粘度安定性                 | ○         | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    |
|                            | 接着性                   | 130℃×30 分 | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    |
|                            |                       | 180℃×30 分 | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    |
|                            | 着色性                   | 130℃×30 分 | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    |
|                            |                       | 180℃×30 分 | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    |
|                            | 機械強度                  | 破断強度（MPa） | 2.42 | 2.08 | 3.75 | 2.08 | 2.33 | 2.05 |
|                            |                       | 伸び（％）     | 520  | 610  | 292  | 480  | 550  | 530  |

\* 1) AR：コア部はブチルメタクリレートとイソブチルメタクリレートの共重合体を主体とし、シェル部はメチルメタクリレート重合体を主体とする、コア-シェル型アクリル重合体微粒子

\* 2) DINP：ジイソノニルフタレート

\* 3) 表面処理炭カル：ステアリン酸表面処理炭酸カルシウム

\* 4) MSP：ミネラルスピリット

[0077] [表2]

|                                     |                  | 比 較 例      |      |      |      |      |
|-------------------------------------|------------------|------------|------|------|------|------|
|                                     |                  | 1          | 2    | 3    | 4    | 5    |
| 配<br>合<br><br>(<br>質<br>量<br>部<br>) | AR               | 27         | 27   | 27   | 27   | 27   |
|                                     | BU-1             |            |      | 9    | 10   |      |
|                                     | BU-2             |            |      |      |      |      |
|                                     | BU-3             |            |      |      |      |      |
|                                     | BI-1             |            | 10   |      |      | 9    |
|                                     | PA-1             |            |      |      |      | 1    |
|                                     | PA-2             |            |      |      |      |      |
|                                     | PA-3             |            |      |      |      |      |
|                                     | HPA-1            |            |      | 1    |      |      |
|                                     | DINP             | 27         | 27   | 27   | 27   | 27   |
|                                     | 炭酸カルシウム          | 13.5       | 13.5 | 13.5 | 13.5 | 13.5 |
|                                     | 表面処理炭酸           | 13.5       | 13.5 | 13.5 | 13.5 | 13.5 |
|                                     | MSP              | 9          | 9    | 9    | 9    | 9    |
|                                     | 粘度安定性            | ○          | ○    | ×    | ○    | ×    |
| 性<br>能<br>試<br>験                    | 接<br>着<br>性      | 130℃×30分   | ×    | ×    | ○    | ×    |
|                                     |                  | 180℃×30分   | ×    | ×    | ○    | ×    |
|                                     | 着<br>色<br>性      | 130℃×30分   | ○    | ○    | △    | ○    |
|                                     |                  | 180℃×30分   | ○    | ○    | ×    | ○    |
|                                     | 塗<br>膜<br>強<br>度 | 破断強度 (MPa) | 1.4  | 1.23 | 2.97 | 1.65 |
|                                     |                  | 伸び (%)     | 370  | 335  | 570  | 654  |

[0078] 表2から明らかなように、アクリル重合体微粒子、可塑剤及び充填剤からなるアクリルゾル組成物は、塗膜の接着性が十分ではなく、また塗膜強度も全く不十分なものである(比較例1)。これにブロックイソシアネートを併用しただけでは、塗膜の接着性や塗膜強度の改善は見られず(比較例2)、また、ブロックポリウレタンを併用しただけでは、塗膜強度はやや改善するものの、接着性の改善が見られない(比較例4)。さらに、ブロックポリウレタンと共に本発明に係る特定のポリアミン化合物以外のポリアミン

化合物を併用した場合には、塗膜の接着性及び塗膜強度の改善は見られるものの、保存安定性が著しく低下し、塗膜に着色を生じる(比較例3)。また、ブロックイソシアネートと本発明に係る特定のアミン化合物を併用した場合は、保存安定性が著しく低下し、塗膜強度の改善は見られず、塗膜の接着性の改善効果も極めて小さいものである(比較例5)。

- [0079] これに対して、表1から明らかなように、アクリル重合体微粒子、ブロックポリウレタン、特定のポリエーテルポリアミンの変性物、可塑剤及び充填剤からなる本発明のアクリルゾル組成物は、保存安定性に優れ、塗膜の接着性に優れ、かつ強靱な塗膜を形成することができる。

#### 産業上の利用可能性

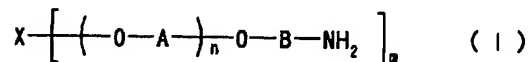
- [0080] 本発明のアクリルゾル組成物は、焼却時に塩化水素ガスやダイオキシンを発生させることがなく、貯蔵安定性に優れ、かつ比較的低温においても硬化させることができ、さらに、塗膜の基材に対する接着性や、塗膜の耐寒性、及び塗膜強度に優れ、シーリング材、コーティング材、日用品等の幅広い分野で有用である。



## 請求の範囲

- [1] (a) アクリル重合体微粒子、(b) ブロックポリウレタン、(c) 下記式(I) で表されるポリエーテルポリアミン化合物の変性物からなる群から選ばれる少なくとも一種を含むポリアミン化合物、(d) 可塑剤、及び(e) 充填剤を含むことを特徴とするアクリルゾル組成物。

[化1]



(式中、Xは2～6価のポリオールからm個の水酸基を除いた残基を表し、Aは炭素原子数2～4のアルキレン基を表し、Bは炭素原子数1～4のアルキレン基を表し、mは2～6を表し、nは0～50を表す。また、同一分子内に存在する複数のA、B及びnは各々同一であっても異なってもよい。)

- [2] (a) アクリル重合体微粒子と(b) ブロックポリウレタンとの質量比(前者/後者)が、90/10～15/85であることを特徴とする請求の範囲第1項記載のアクリルゾル組成物。
- [3] (a) アクリル重合体微粒子が、コア部及びシェル部から構成されるコア-シェル型であることを特徴とする請求の範囲第1又は2項記載のアクリルゾル組成物。
- [4] (b) ブロックポリウレタンが、ポリエーテルポリオール及びジイソシアネートより得られることを特徴とする請求の範囲第1～3項のいずれかに記載のアクリルゾル組成物。
- [5] 上記ポリエーテルポリオールが、三官能以上のポリエーテルポリオールであることを特徴とする請求の範囲第4項記載のアクリルゾル組成物。
- [6] 上記の三官能以上のポリエーテルポリオールが、グリセリントリス(ポリプロピレングリコール)であることを特徴とする請求の範囲第5項記載のアクリルゾル組成物。
- [7] 上記ジイソシアネートが、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート及びジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネートからなる群から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求の範囲第4～6項のいずれかに記載のアクリルゾル組成物。
- [8] 上記式(I) で表されるポリエーテルポリアミン化合物の変性物が、エポキシ付加変性

物又はアクリル酸アルキル付加変性物であることを特徴とする請求の範囲第1ー7項のいずれかに記載のアクリルゾル組成物。

- [9] 上記エポキシ付加変性物を提供するエポキシ化合物が、ビスフェノールA型又はF型エポキシ樹脂であることを特徴とする請求の範囲第8項記載のアクリルゾル組成物。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/012396

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08L33/00, C08L75/04, C08K5/17

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08L33/00, C08L75/04, C08K5/17, C09D133/00, C09D175/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| Y         | JP 2000-212237 A (Takeda Chemical Industries, Ltd.),<br>02 August, 2000 (02.08.00),<br>Claims; Par. Nos. [0018] to [0023], [0026] to [0035], [0058] to [0075], [0117] to [0143]<br>(Family: none)       | 1-9                   |
| Y         | WO 01/88011 A1 (Sunstar Giken Kabushiki Kaisha),<br>22 November, 2001 (22.11.01),<br>Claims; page 4, line 14 to page 7, line 3;<br>page 10, line 1 to page 12, line 7<br>& EP 1283229 A1 & CA 2409483 A | 1-9                   |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
01 November, 2004 (01.11.04)

Date of mailing of the international search report  
22 November, 2004 (22.11.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/012396

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| Y         | JP 2002-256155 A (Sunstar Giken Kabushiki Kaisha),<br>11 September, 2002 (11.09.02),<br>Claims; Par. Nos. [0005] to [0008], [0013]<br>(Family: none) | 1-3, 8-9              |
| Y         | JP 11-35784 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.),<br>09 February, 1999 (09.02.99),<br>Full text<br>(Family: none)  | 3                     |
| Y         | JP 2000-273262 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.),<br>03 October, 2000 (03.10.00),<br>Full text<br>(Family: none)  | 3                     |
| Y         | JP 3-290479 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.),<br>20 December, 1991 (20.12.91),<br>Full text<br>(Family: none)                                     | 1-9                   |
| Y         | JP 5-73793 B2 (Sanyo Chemical Industries, Ltd.),<br>15 October, 1993 (15.10.93),<br>Full text<br>(Family: none)                                      | 1-9                   |

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08L33/00, C08L75/04, C08K5/17

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08L33/00, C08L75/04, C08K5/17, C09D133/00,  
C09D175/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示  | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| Y               | JP 2000-212237 A(武田薬品工業株式会社)2000.08.02, 特許請求の<br>範囲, 段落【0018】 - 【0023】, 【0026】 - 【0035】, 【0058】 -<br>【0075】, 【0117】 - 【0143】 (ファミリーなし) | 1 - 9            |
| Y               | WO 01/88011 A1(サンスター技研株式会社)2001.11.22, 特許請求の<br>範囲, 4頁14行~7頁3行, 10頁1行~12頁7行<br>& EP 1283229 A1. & CA 2409483 A                         | 1 - 9            |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01.11.2004

国際調査報告の発送日

22.11.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐々木 秀次

4 J

8930

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

## C (続き). 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示   | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| Y               | JP 2002-256155 A(サンスター技研株式会社)2002.09.11, 特許請求の範囲, 段落【0005】 - 【0008】, 【0013】 (ファミリーなし) | 1 - 3,<br>8 - 9  |
| Y               | JP 11-35784 A(三菱レイヨン株式会社)1999.02.09, 全文 (ファミリーなし)                                     | 3                |
| Y               | JP 2000-273262 A(三菱レイヨン株式会社)2000.10.03, 全文 (ファミリーなし)                                  | 3                |
| Y               | JP 3-290479 A(三洋化成工業株式会社)1991.12.20, 全文 (ファミリーなし)                                     | 1 - 9            |
| Y               | JP 5-73793 B2(三洋化成工業株式会社)1993.10.15, 全文 (ファミリーなし)                                     | 1 - 9            |